

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/015943

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

08.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月12日

出願番号
Application Number: 特願2003-382141

[ST. 10/C]: [JP 2003-382141]

出願人
Applicant(s): 三井武田ケミカル株式会社

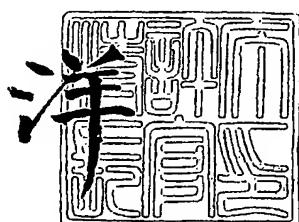
REC'D 02 DEC 2004
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3098266

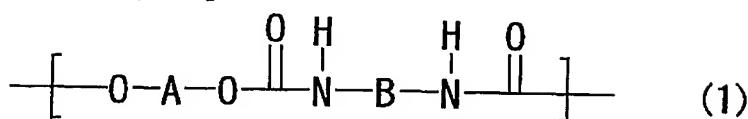
【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002768
【提出日】 平成15年11月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C03C 8/24
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
 【氏名】 三塚 雅彦
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
 【氏名】 種市 大樹
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
 【氏名】 鶴田 学
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下式(1)

【化1】

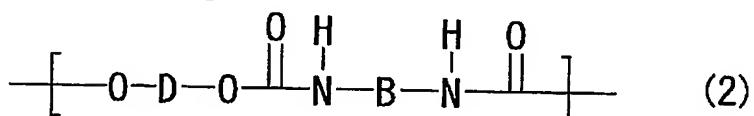


(式中、Aは、両末端に水酸基を有するポリオキシアルキレングリコール(化合物A)HO-A-OHの脱アルコール残基(2価基)であり、

Bは、ジイソシアート(化合物B)OCN-B-NCOの脱NCO残基(2価基)である。)

で表わされる繰り返し単位(a)と、下式(2)

【化2】



(式中、Dは、分子内に炭素数4～21の炭化水素基(1価基)を少なくとも2個以上有する樹形ジオールHO-D-OHの脱アルコール残基(2価基)であり、Bは、ジイソシアート(化合物B)OCN-B-NCOの脱NCO残基(2価基)である。)

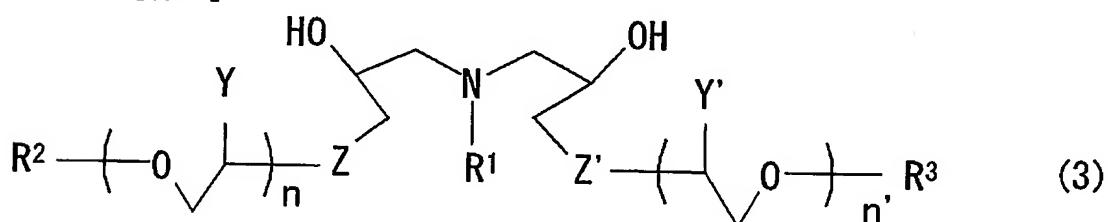
で表される繰り返し単位(b)とからなり、

繰り返し単位(a)のモル比が0.35～0.99であり、繰り返し単位(b)のモル比が0.01～0.65であるポリウレタン樹脂をバインダー樹脂に用いることを特徴とする封止用ガラスペースト。

【請求項2】

前記樹形ジオールHO-D-OHが、下式(3)

【化3】



(式中、R¹は、炭素原子数1～20の炭化水素基または窒素含有炭化水素基であり、R²およびR³は、炭素原子数4～21の炭化水素基であり、R¹、R²およびR³中の水素の一部または全部はフッ素、塩素、臭素または沃素で置換されていてもよく、R²とR³は同じでも異なっていてもよい。

YおよびY'は、水素、メチル基またはCH₂C1基であり、YとY'は同じでも異なっていてもよい。

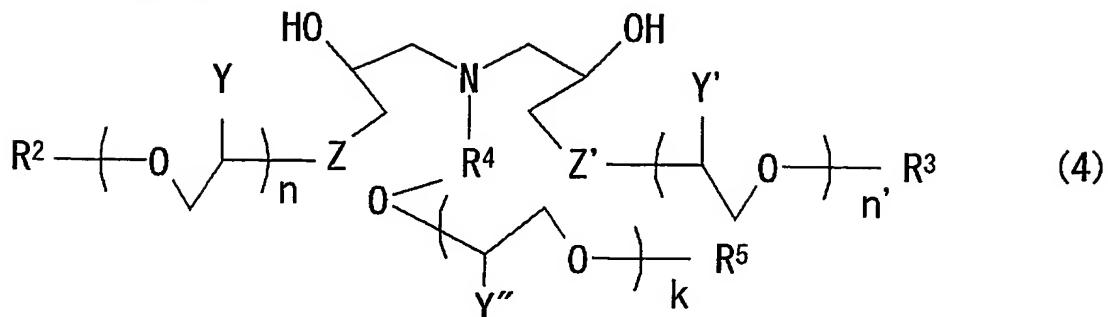
ZおよびZ'は、酸素、硫黄またはCH₂基であり、ZとZ'は同じでも異なっていてもよい。

nは、Zが酸素の場合は0～15の整数であり、Zが硫黄またはCH₂基の場合は0である。

また、n'は、Z'が酸素の場合は0～15の整数であり、Z'が硫黄またはCH₂基の場合は0であり、nとn'は同じでも異なっていてもよい。)で表わされる樹形ジオール(化合物D)、または

下式(4)

【化4】



(式中、R⁵は、炭素原子数1～20の炭化水素基であり、R²およびR³は、炭素原子数4～21の炭化水素基であり、R⁵、R²およびR³中の水素の一部または全部はフッ素、塩素、臭素または沃素で置換されていてもよく、R²とR³は同じでも異なっていてもよい。

Y、Y'およびY''は、水素、メチル基またはCH₂C1基であり、YとY'は同じでも異なっていてもよい。

ZおよびZ'は、酸素、硫黄またはCH₂基であり、ZとZ'は同じでも異なっていてもよい。

R⁴は、全炭素原子数が2～4のアルキレン基であり、

kは、0～15の整数である。

nは、Zが酸素の場合は0～15の整数であり、Zが硫黄またはCH₂基の場合は0である。

また、n'は、Z'が酸素の場合は0～15の整数であり、Z'が硫黄またはCH₂基の場合は0であり、nとn'は同じでも異なっていてもよい。)で表わされる樹形ジオール(化合物D')であるポリウレタン樹脂をバインダー樹脂に用いることを特徴とする請求項1に記載の封止用ガラスペースト。

【請求項3】

前記封止用ガラスペーストがその100重量%中に、封止用ガラス粉末30～95重量%、無機フィラー(封止用ガラス粉末以外)0～50重量%及びバインダー樹脂溶液5～30重量%を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の封止用ガラスペースト。

【請求項4】

前記バインダー樹脂溶液がその100重量%中に、バインダー樹脂1～30重量%及び溶剤を70～99重量%含むことを特徴とする請求項3に記載の封止用ガラスペースト。

【書類名】明細書

【発明の名称】封止用ガラスペースト

【技術分野】

【0001】

本発明は、封止用ガラスペースト、特にPDP（プラズマディスプレイパネル）、陰極放電管、蛍光表示管、FED（電界放射型ディスプレイ）の封止やICパッケージの封止に用いられる、封止用ガラスペーストに関するものである。

【背景技術】

【0002】

次世代の大型TV用ディスプレーとして、PDP（プラズマディスプレイパネル）が最有力視されている。勝谷康夫著「PDP用材料の技術動向」（日立化成テクニカルレポート NO.33(7)、9-16、1999年）には、PDPの製造工程とその各工程に用いられる主だった材料について詳しく記載されている（非特許文献1）。

【0003】

PDPの封止用ガラスペーストは、主に低融点ガラス粉末と無機フィラーとバインダー樹脂と溶剤とからなる。封止用ガラスペーストはスクリーン印刷等により背面基板と前面基板の間隙に充填された後、溶剤を乾燥させ、400～500℃で焼成してバインダー樹脂を分解する。バインダーとしては従来はペーストの粘度特性が優れていることからエチルセルロースが専ら用いられてきたが、エチルセルロースは熱分解時に炭化するため、熱分解が不十分になり易く、封止用ガラスを劣化させ、PDPの寿命を低下させる問題があった。

【0004】

より熱分解性のよい樹脂としてアクリル系の樹脂がバインダーとして検討されたが、ペーストの流動性が高すぎ、ペーストの粘度が不十分であった。そこで、例えば特開2002-255587号公報では、粘度特性を改善したアクリル系樹脂も提案されている（特許文献1）。しかしこれらのアクリル系樹脂では、樹脂の分子量が高く、そのためスクリーン印刷時にスクリーンと印刷面の間に糸引きが生じ、印刷特性としてまだ改善の余地があった。一方、本発明者らは特開平12-355618号公報において、本発明に用いられるポリウレタン樹脂が熱分解性に優れることを開示しているが、封止用ガラスペーストの発明には至っていなかった（特許文献2）。

【特許文献1】特開2002-255587号公報

【特許文献2】特開平12-355618号公報

【非特許文献1】勝谷康夫著 「PDP用材料の技術動向」日立化成テクニカルレポート NO.33(7)、9-16、1999年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

バインダー樹脂として、エチルセルロースは焼成後に炭素が残る問題があった。アクリル系樹脂では熱分解特性は改善されたが、スクリーン印刷時の糸引きなどまだ印刷特性には問題があった。

【0006】

そこで本発明の課題は、焼成時に炭化せず、スクリーン印刷時に糸引きなどの問題を生じない、封止用ガラスペーストを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、樹形ジオールとポリオキシアルキレングリコールをジオール成分とするポリウレタン樹脂がバインダー樹脂であることを最も主要な特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明の封止用ガラスペーストは、焼成時に炭化せず完全に分解するので封止用ガラス

の劣化が生じ難く、またスクリーン印刷時に糸引きなどの問題を生じないという利点がある。

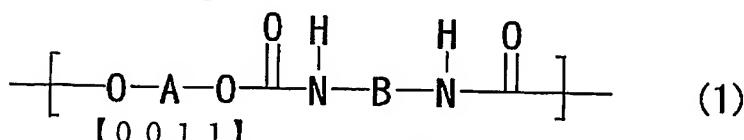
【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の封止用ガラスペーストは、下式（1）

【0010】

【化1】



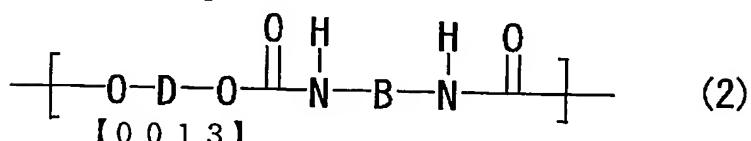
（式中、Aは、両末端に水酸基を有するポリオキシアルキレンゲリコール（化合物A）H O-A-O Hの脱アルコール残基（2価基）であり、

Bは、ジイソシアート（化合物B）OCN-B-NCOの脱NCO残基（2価基）である。）

で表わされる繰り返し単位（a）と、下式（2）

【0012】

【化2】



（式中、Dは、分子内に炭素数4～21の炭化水素基（1価基）を少なくとも2個以上有する樹形ジオールHO-D-OHの脱アルコール残基（2価基）であり、Bは、ジイソシアート（化合物B）OCN-B-NCOの脱NCO残基（2価基）である。）

で表される繰り返し単位（b）とからなり、

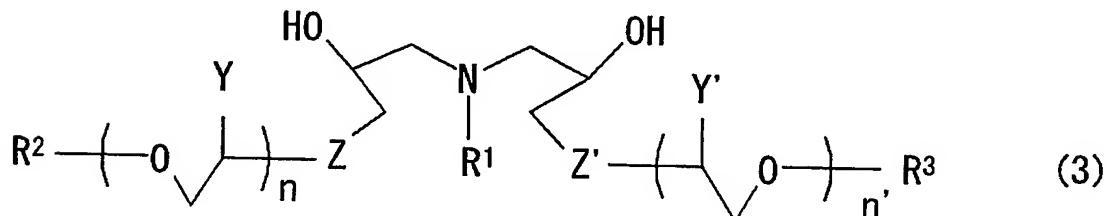
繰り返し単位（a）のモル比が0.35～0.99であり、繰り返し単位（b）のモル比が0.01～0.65であるポリウレタン樹脂をバインダー樹脂に用いることを特徴とする封止用ガラスペーストである。

【0014】

また本発明のPDP用封止用ガラスペーストは、上記樹形ジオールHO-D-OHが、下式（3）

【0015】

【化3】



【0016】

（式中、R¹は、炭素原子数1～20の炭化水素基または窒素含有炭化水素基であり、R²およびR³は、炭素原子数4～21の炭化水素基であり、R¹、R²およびR³中の水素の一部または全部はフッ素、塩素、臭素または沃素で置換されていてもよく、R²とR³は同じでも異なっていてもよい。）

【0017】

YおよびY'は、水素、メチル基またはCH₂C1基であり、YとY'は同じでも異なるっていてもよい。

【0018】

ZおよびZ'は、酸素、硫黄またはCH₂基であり、ZとZ'は同じでも異なるっていて

もよい。

【0019】

n は、 Z が酸素の場合は0～15の整数であり、 Z が硫黄または CH_2 基の場合は0である。

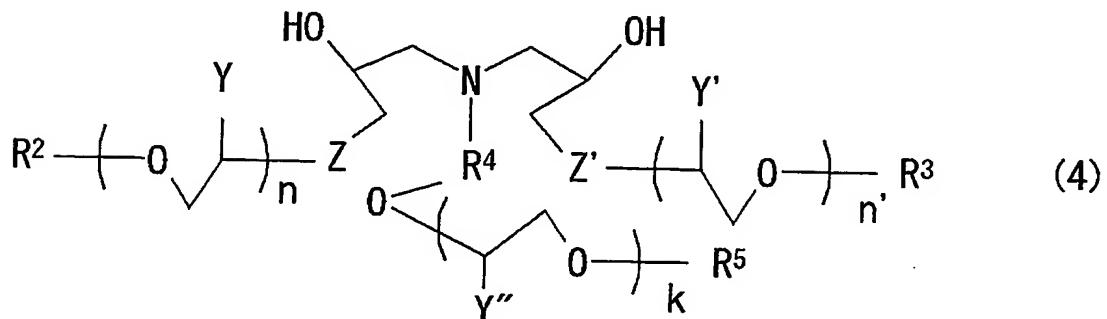
【0020】

また、 n' は、 Z' が酸素の場合は0～15の整数であり、 Z' が硫黄または CH_2 基の場合は0であり、 n と n' は同じでも異なっていてもよい。)で表わされる樹形ジオール(化合物D)、または

下式(4)

【0021】

【化4】



【0022】

(式中、 R^5 は、炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 R^2 および R^3 は、炭素原子数4～21の炭化水素基であり、 R^5 、 R^2 および R^3 中の水素の一部または全部はフッ素、塩素、臭素または沃素で置換されていてもよく、 R^2 と R^3 は同じでも異なっていてもよい。

【0023】

Y 、 Y' および Y'' は、水素、メチル基または CH_2Cl 基であり、 Y と Y' は同じでも異なっていてもよい。

【0024】

Z および Z' は、酸素、硫黄または CH_2 基であり、 Z と Z' は同じでも異なっていてもよい。

【0025】

R^4 は、全炭素原子数が2～4のアルキレン基であり、 k は、0～15の整数である。

【0026】

n は、 Z が酸素の場合は0～15の整数であり、 Z が硫黄または CH_2 基の場合は0である。

【0027】

また、 n' は、 Z' が酸素の場合は0～15の整数であり、 Z' が硫黄または CH_2 基の場合は0であり、 n と n' は同じでも異なっていてもよい。)で表わされる樹形ジオール(化合物D')であるポリウレタン樹脂をバインダー樹脂に用いることを特徴とする封止用ガラスペーストである。

【0028】

また本発明は、前記封止用ガラスペーストがその100重量%中に、封止用ガラス粉末30～95重量%、無機フィラー(封止用ガラス粉末以外)0～50重量%及びバインダ樹脂溶液5～30重量%を含むことを特徴とする封止用ガラスペーストである。

【0029】

また本発明は、前記バインダー樹脂溶液がその100重量%中に、バインダー樹脂1～30重量%及び溶剤を70～99重量%含むことを特徴とする封止用ガラスペーストであ

る。

【0030】

ポリウレタン樹脂

式(1)で表された繰り返し単位(a)中の化合物Aは、水溶性ないし親水性のポリオキシアルキレングリコールである。特に、アルキレン基の炭素数2~6のポリオキシアルキレングリコールが、好適に用いられる。より具体的には、ポリエチレンエチレングリコール(PEG)、プロピレングリコール(PPG)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)、ポリヘキサメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

【0031】

この化合物Aの分子量は、数平均分子量(M_n)で好ましくは400~100,000、より好ましくは400~20,000、さらには好ましくは900~9,000の範囲内にある。数平均分子量が400以上で、十分な重量平均分子量の樹脂が得られる。また、数平均分子量が100,000以下なら、充分な重合反応が行える。

【0032】

該ポリオキシアルキレングリコール(化合物A)として、2種類以上のポリオキシアルキレングリコールを組み合わせて用いてもよい。例えば、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールやポリテトラメチレンエーテルグリコールを組み合わせて用いることも可能である。

【0033】

またグリコール類の20重量%までなら、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどの低分子量グリコールを、他のポリオキシエルキレングリコール類と併用してもよい。

【0034】

式(2)で表された繰り返し単位(b)中の樹形ジオールHO-D-OHは、分子内に炭素原子数4~21の1価炭化水素基を少なくとも2個以上もつジオール類である。1価の炭化水素基はジオール分子の骨格に複数個が側鎖としてグラフトしており、この形状から樹形ジオールと称している。

【0035】

上記の1価の炭化水素基の例としては、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基が挙げられる。

【0036】

樹形ジオールの1価炭化水素基は、メチレン基、エーテル基、チオエーテル基、ポリエーテル基等を介して骨格に結合している。

【0037】

樹形ジオールの骨格は炭化水素のみからなっていてもよいが、エーテル基(-O-)、ポリエーテル基や3級アミノ基(-N(R)-)などの極性基を骨格にもつジオールも好適に用いられる。

【0038】

例を挙げれば、特開平10-298261号やUS-4426485号に示されている様なエーテル基(-O-)、ポリエーテル基(-O-CH₂CH₂-O-)などを骨格に有するジオールや、式(3)、(4)に記載されているような3級アミノ基を骨格に有するジオールなどを利用することができる。

【0039】

樹形ジオールの炭化水素基は極性が低く、極性のある溶剤中では炭化水素基同士の相互作用により、ポリウレタンの高分子鎖間に疎水的相互作用が生じ、そのために比較的分子量の低いポリウレタンでも印刷に必要な粘度が得られると考えられる。

【0040】

樹形ジオールの製造方法は、特開平11-343328号や特開平12-297133号などに詳しく記載されている。

【0041】

上記のジイソシアナート化合物（化合物B）は、鎖状脂肪族ジイソシアナート類、環状脂肪族ジイソシアナート類および芳香族ジイソシアナートよりなる群から選ばれたのジイソシアナート化合物である。

【0042】

ジイソシアナートは、全炭素原子数が（NCO基の炭素原子を含めて）3～18のジイソシアナート類を用いることがより好ましい。

【0043】

鎖状脂肪族ジイソシアナート類は、NCO基の間を直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基で繋いだ構造をもつポリイソシアナート化合物であり、具体例としては、メチレンジイソシアナート、エチレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、1-メチルエチート、2-メチルブタン-1,4-ジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート（通称HMDIと略す）、ヘプタメチレンジイソシアナート、2,2'-ジメチルペンタン-1,5-ジイソシアナート、リジンジイソシアナートメチルエステル（通称LDIと略す）、オクタメチレンジイソシアナート、2,5-ジメチルヘキサン-1,6-ジイソシアナート、2,2,4-トリメチルペンタン-1,5-ジイソシアナート、ノナメチルジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ウンデカメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、トリデカメチレンジイソシアナート、テトラデカメチレンジイソシアナート、ペンタデカメチレンジイソシアナート、ヘキサデカメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート等のジイソシアナートなどが挙げられる。

【0044】

環状脂肪族ジイソシアナート類は、NCO基の間を繋ぐアルキレン基が環状構造をもつポリイソシアナート化合物であり、具体例としては、シクロヘキサン-1,2-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1,3-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサン-2,6-ジイソシアナート、1-エチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアナート、4,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジイソシアナート、1,2-ジメチルシクロヘキサン- ω , ω' -ジイソシアナート、1,4-ジメチルシクロヘキサン- ω , ω' -ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート（通称IPDIと略す）、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアナート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、4,4'-メチレン-ビス（イソシアナトPCPと略す）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、水素化トリレンジイソシアナート（通称H-TDIと略す）、水素化4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（通称H-MDIと略す）、水素化キシリレンジイソシアナート（通称H-XDIと略す）、ノルボルナンジイソシアナートメチル（通称NBDIと略す）等のジイソシアナートなどが挙げられる。

【0045】

芳香族ジイソシアナート類は、NCO基の間をフェニレン基、アルキル置換フェニレン基およびアラルキレン基などの芳香族基または芳香族基を含有する炭化水素基で繋いだポリイソシアナート化合物であり、具体例としては、1,3-および1,4-フェニレンジイソシアナート、1-メチル-2,4-フェニレンジイソシアナート（2,4-TDI）、1-メチル-2,6-フェニレンジイソシアナート（2,6-TDI）、1-メチル-2,5-フェニレンジイソシアナート、1-メチル-3,5-フェニレンジイソシアナート、1-エチル-2,4-フェニレンジイソシアナート、1-イソプロピル-2,4-フェニレンジイソシアナート、1,3-ジメチル-2,4-フェニレンジイソシアナート、1,3-ジメチル-4,6-フェニレンジイソシアナート、1,4-ジメチル-2,5-フェニレンジイソシアナート、m-キシリレンジイソシアナート、ジエチルベンゼンジイソシア

ナート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアナーート、1-メチル-3,5-ジエチルベンゼン-2,4-ジイソシアナーート、3-メチル-1,5-ジエチルベンゼン-2,4-ジイソシアナーート、1,3,5-トリアエチルベンゼン-2,4-ジイソシアナーート、ナフタリン-1,4-ジイソシアナーート、ナフタリン-1,5-ジイソシアナーート、1-メチルナフタリン-1,5-ジイソシアナーート、ナフタリン-2,6-ジイソシアナーート、ナフタリン-2,7-ジイソシアナーート、1,1-ジナフチル-2,2'-ジイソシアナーート、ビフェニル-2,4'-ジイソシアナーート、ビフェニル-4,4'-ジイソシアナーート、1-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアナーート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナーート(MDI)、ジフェニルメタノシアナーート(XDI)等のジイソシアナーートなどが挙げられる。

【0046】

上記ポリウレタン樹脂の製造方法は特開平11-343328号や特開平12-297133号などに詳しく記載されている。

【0047】

封止用ガラスペースト

本発明の封止用ガラスペーストはその100重量%中に、封止用ガラス粉末を30~95重量%、無機フィラーを0~50重量%、バインダー樹脂溶液を5~30重量%含んでいる。バインダー樹脂溶液は、バインダー樹脂を1~30重量%、溶剤を70~99重量%含んでいる。封止用ガラス粉末が30重量%未満では、封止材中に欠陥が多くなり封止が不十分になる場合がある。また封止用ガラス粉末が95重量%を超えると、ペーストの流動性が低下し加工が困難な場合がある。

【0048】

本発明の封止用ガラスペーストはその100重量%中に、バインダー樹脂として重量平均分子量が1万~50万、より好ましくは5万~50万の範囲の熱可塑性ポリウレタン樹脂を用いている。

【0049】

重量平均分子量が1万以上あれば、ペーストの粘度を高めることができる。また重量平均分子量が50万以下であれば、ペーストのスクリーン印刷時の糸引きはほとんど起こらない。重量平均分子量が5万~50万の範囲で印刷特性が最も優れている。

【0050】

ペーストに用いる封止用ガラス粉末は、特に限定されるものではない。PDP等に用いられる封止用ガラス粉末は、好適に用いることができる。例えば、 $P_2O_5-SnO-B_2O_3$ 系ガラス、 $PbO-B_2O_3$ 系ガラスなどが好適に用いられる。なかでも、 P_2O_5-SnO 系ガラス、 $P_2O_5-SnO-B_2O_3$ 系ガラスが特に適している。

【0051】

ペーストには、熱膨張係数の調製等の目的で必要ならば、無機フィラーを加えることができる。無機フィラーは、特に限定されるものではない。封止用ガラスペーストに用いられている無機フィラーは、好適に用いることができる。例えば、コーボライト、ジルコン、酸化錫、酸化ニオブ、燐酸ジルコニウム、ウイレマイド、ムライトなどが好適に用いられる。

【0052】

ペーストの溶剤も特に限定されるものではなく、バインダー樹脂が溶解する溶剤なら好適に用いることができる。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、テルピネオール、酢酸エチル、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、メタノール、水などである。極性のある溶剤が、特に好適に用いられる。

【0053】

ペーストはその他の成分として、可塑剤、分散剤、消泡剤などを適量含んでいてもよい。

【0054】

ペーストの調製方法は、特に限定するものではない。例えば、セパラブルフラスコに溶剤とポリウレタン樹脂を仕込み、40～80℃程度に加熱しながら1時間ほど攪拌し、バインダー樹脂溶液を得る。このバインダー樹脂溶液と封止用ガラス粉末と無機フィラーを3本ロール等で混練し、封止用ガラスペーストを得ることができる。

【0055】

このペーストを、スクリーン印刷機やディスペンサー等を用いて、PDPの背面硝子基板上と前面硝子基板の間の空隙に充填する。溶剤を乾燥後、400～500℃で焼成してバインダー樹脂を分解しながら、PDPの両基板間を封止する。焼成は、空気中でも窒素中でもよい。その後低圧Xe含有Neガス等を封入して、PDPを製造する。

【0056】

以下実施例を用いて詳細に説明するが、勿論本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0057】

[樹形ジオール1の合成]

500mlの丸底フラスコにマグネチックスターラー、温度計および滴下ロートを設置し、2-エチルヘキシルアミン（関東化学）64.6gを仕込み、フラスコ内を窒素で置換した。オイルバスでフラスコを60℃に加熱し、攪拌しながら、滴下ロートから2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（旭電化、アデカグリシロールED518、エポキシ価220）220.0gを40分かけて滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を80℃に上げて、フラスコを10時間加熱した。続いて、オイルバスの温度を120℃に上げて、真空ポンプを用いて、3mmHgの真空度で少量の未反応物を減圧留去した。2-エチルヘキシルアミン1モルに対して2-エチルヘキシルグリシジルエーテルが2モルの比率で付加した樹形ジオール1（OH価からの平均分子量532）を収率90%で得た。

【0058】

[ポリウレタン樹脂1の合成]

1000mlのSUS製セパラブルフラスコに市販のPEG#6000（三洋化成、数平均分子量8,630）を200g仕込み、窒素シール下で150℃にて溶融した。これを攪拌しながら減圧下（3mmHg）で3時間乾燥した。残留する水分は200ppmであった。70℃まで温度を下げ、フラスコ内を1気圧の窒素で満たした。酸化防止剤としてBHT（ジ-ter-ブチルヒドロキシトルエン）を300ppm加えた。フラスコ内を攪拌しながら、樹形ジオール1を1.90g、ヘキサメチレンジイソシアナート（東京化成）を4.41g仕込んだ（NCO/OH=0.98mol/mol）。触媒としてDTDLを0.05g添加すると、10分程で急激に増粘した。攪拌を止めて、70℃で2時間反応させた。120℃に温度を上げて30分間一定温度に保ち、その後フラスコから生成物を取り出した。生成物の重量平均分子量は47万であった。

【0059】

取り出した生成物を小片に裁断後放冷した。これを液体窒素で冷却し、小型の衝撃型電動ミルで粉碎した。粉碎物を篩にかけ、粒子径が600μm以下の粉体をポリウレタン樹脂1として得た。粉体の平均粒子径は400μmであった。

【0060】

[バインダー樹脂溶液1の製造]

200mlのガラス製セパラブルフラスコに上記のポリウレタン樹脂1を6g、溶剤のN-メチルピロリドン（関東化学）を94g仕込み、60℃に加熱しながら30分間攪拌して溶解し、バインダー樹脂溶液を得た。

[封止用ガラスペースト1の製造]

上記のバインダー樹脂溶液10gにP₂O₅-SnO-B₂O₃系ガラス70gと無機フィラーの酸化錫粉末を20g加え、3本ロールミルで混練し封止用ガラスペースト1を得た。

【0061】

[スクリーン印刷]

上記の封止用ガラスペースト1をスクリーンを用いて、ソーダガラス板上に印刷した。厚みは $100\mu\text{m}$ であった。糸引きは生じず、平坦な印刷面が得られた。これを空气中 150°C で10分間乾燥後、空气中 450°C で10分間焼成した。

【0062】

[封止用ガラスの光沢]

焼成後の封止用ガラスの表面の光沢を目視で観察したが、光沢のある表面であり、ガラスの劣化は認められなかった。

【実施例2】

【0063】

実施例1で用いた封止用ガラスペースト1をスクリーンを用いて、実施例1と同様にソーダガラス板上に印刷した。これを空气中 150°C で10分間乾燥後、窒素中 480°C で10分間焼成した。

【0064】

焼成後の封止用ガラスの表面の光沢を目視で観察したが、光沢のある表面であり、ガラスの劣化は認められなかった。

【実施例3】

【0065】

[封止用ガラスペースト2の製造]

上記のバインダー樹脂溶液 20 g に $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス 40 g と無機フィラーの酸化錫粉末 40 g 加え、3本ロールミルで混練し封止用ガラスペースト2を得た。

【0066】

[スクリーン印刷]

上記の封止用ガラスペースト2をスクリーンを用いて、ソーダガラス板上に印刷した。厚みは $80\mu\text{m}$ であった。糸引きは生じず、平坦な印刷面が得られた。これを空气中 150°C で10分間乾燥後、空气中 450°C で10分間焼成した。

【0067】

[封止用ガラスの光沢]

焼成後の封止用ガラスの表面の光沢を目視で観察したが、光沢のある表面であり、ガラスの劣化は認められなかった。

【0068】

[比較例1]

エチルセルロース 5 g をN-メチルピロリドン 95 g に溶解した。このバインダー樹脂溶液 10 g に $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス 70 g と無機フィラーの酸化錫粉末 20 g 加え、3本ロールミルで混練し封止用ガラスペースト3を得た。

【0069】

上記の封止用ガラスペースト3をスクリーンを用いて、ソーダガラス板上に印刷した。厚みは $110\mu\text{m}$ であった。糸引きは生じず、平坦な印刷面が得られた。これを空气中 150°C で10分間乾燥後、空气中 480°C で10分間焼成した

焼成後の封止用ガラスの表面の光沢を目視で観察したが、表面に光沢がなく、ガラスの劣化が認められた。

【0070】

[比較例2]

アクリル樹脂(ポリ(ブチルメタクリレート)) 5 g をN-メチルピロリドン 95 g に溶解した。このバインダー樹脂溶液 10 g に $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス 70 g と無機フィラーの酸化錫粉末 20 g 加え、3本ロールミルで混練し封止用ガラスペースト4を得た。

【0071】

上記の封止用ガラスペースト4をスクリーンを用いて、ソーダガラス板上に印刷した。

厚みは平均して $90\mu\text{m}$ であったが、糸引きが生じ、印刷面に凹凸が認められた。これを空気中 150°C で10分間乾燥後、空気中 480°C で10分間焼成した。

【0072】

焼成後の封止用ガラスの表面の光沢を目視で観察したが、光沢のある表面であり、ガラスの劣化は認められなかった。ただし表面の凹凸は焼成後も残っていた。

【0073】

エチルセルロースを用いたペーストでは空気中の焼成でガラスに劣化が認められたのに対し、本発明のペーストでは空気中の焼成でガラスの劣化が認められなかった。更に窒素中でも焼成が可能であった。これは本発明のペーストが、低温での焼成や窒素中の焼成でも分解し易いので、封止用ガラスを劣化させ難いことを表している。

【0074】

本発明のペーストは熱分解性とともに印刷特性にも優れており、PDP製造以外にもICパッケージの封止用ガラスペーストとして有用である。

【産業上の利用可能性】

【0075】

PDP（プラズマディスプレイ）等の封止用ガラス層の形成に用いることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】封止用ガラスペースト用バインダー樹脂として、エチルセルロースは焼成時にガラスを劣化させる問題があった。またアクリル系樹脂にはスクリーン印刷時の糸引きなどまだ印刷特性に問題があった。本発明の課題は、低温での焼成が可能であり、スクリーン印刷時に糸引きなどの問題を生じない、封止用ガラスペーストを提供することにある。

【解決手段】本発明の封止用ガラスペーストは、式(1)で表わされる繰り返し単位(a)と、式(2)で表される繰り返し単位(b)とからなり、繰り返し単位(a)のモル比が0.35～0.99であり、繰り返し単位(b)のモル比が0.01～0.65であるポリウレタン樹脂をバインダー樹脂に用いることを特徴とする封止用ガラスペーストである。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成16年 6月 8日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-382141
【承継人】
 【識別番号】 501140544
 【氏名又は名称】 三井武田ケミカル株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100081994
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【譲渡人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【譲渡人代理人】
 【識別番号】 100081994
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014535
 【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
 【物件名】 権利の承継を証明する書面 13
 【包括委任状番号】 0106198
 【包括委任状番号】 9710873

【物件名】

権利の承継を証明する書面

【添付書類】



譲渡 証正 書

平成16年 6月 1日

(譲受人)

住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 名 称 三井武田ケミカル株式会社

(譲渡人)

住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 名 称 三井化学株式会社
 代表者 中西宏幸



下記の発明に関する特許を受ける権利を貴殿に譲渡したことに相違ありません。

書

1. 特許出願の番号

特願 2003-382141

2. 発明の名称

封止用ガラスペースト

出証特 2004-3098266

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-382141
受付番号	20408160077
書類名	出願人名義変更届
担当官	神田 美恵 7397
作成日	平成16年 7月29日

<認定情報・付加情報>

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 権利の承継を証明する書面 1

特願 2003-382141

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2003年11月 4日

住所変更

東京都港区東新橋一丁目5番2号

三井化学株式会社

特願 2003-382141

出願人履歴情報

識別番号

[501140544]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2003年11月 4日

住所変更

東京都港区東新橋一丁目5番2号

三井武田ケミカル株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.